

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

N° 635.987



Classification Internationale
<i>207f</i>
Brevet mis en lecture le
10-2-1964

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DE L'ÉNERGIE**BREVET D'INVENTION**

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 8 août 1963 à 15 h 57

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE DOW CHEMICAL COMPANY,
à Midland, Michigan, (Etats-Unis d'Amérique),
repr. par MM. J. Gevers & Cie à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composés organo-métalliques et leur procédé
de préparation,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 8 août 1962 au nom de
Mr D.C. Feay dont elle est l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 10 février 1964.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE

Le Directeur Général,

J. HAMELS

635987

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de la société dite :

THE DOW CHEMICAL COMPANY

pour :

"Composés organo-métalliques et leur procédé de préparation".

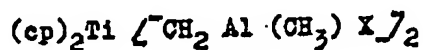
Priorité d'une demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique

déposée le 8 août 1962 n° de série 215.529 au nom de Darrell

Charles FEAY.

La présente invention est relative à des composés organo-métalliques nouveaux et utiles et à un procédé pour leur préparation.

Les nouveaux composés organo-métalliques de l'invention contiennent du titane tétravalent et de l'aluminium et ont la formule :



635987

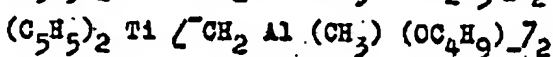
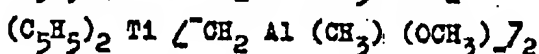
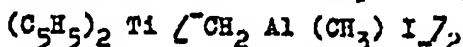
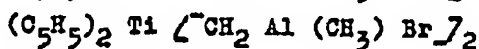
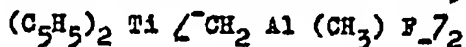
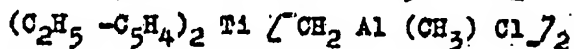
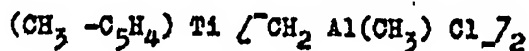
où cp est un radical cyclopentadiényl ou alkylcyclopentadiényl et X est un halogène ou un radical alkoxy inférieur.

Des composés spécifiques envisagés par l'invention dans la classe des composés précédents sont représentés par le composé ayant la formule :

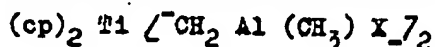


où C_5H_5 est un radical cyclopentadiényl et par d'autres composés (se rapportant à la formule qui vient d'être indiquée) où les radicaux cyclopentadiényl sont remplacés par des radicaux alkylcyclopentadiényl et où les atomes de chlore sont remplacés par du fluor, du brome, de l'iode, un radical méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, hexyloxy et d'autres radicaux alkoxy inférieur. Les groupes alkylcyclopentadiényl comprennent les groupes méthylcyclopentadiényl, éthylcyclopentadiényl, propylcyclopentadiényl, butylcyclopentadiényl, hexylcyclopentadiényl, octylcyclopentadiényl et les groupes analogues.

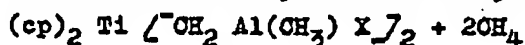
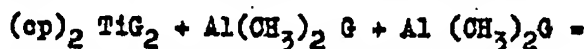
Bien qu'une nomenclature systématique des nouveaux composés n'ait pas été développée, le composé spécifique $(C_5H_5)_2 Ti \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2 Al (CH_3) Cl \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} 2$ peut être dénommé bis-(cyclopentadiényl) bis (méthyl, chloro-aluminylméthyl) titane, et d'autres composés de la nouvelle classe peuvent être dénommés de manière similaire à partir de leurs formules spécifiques, telles que :



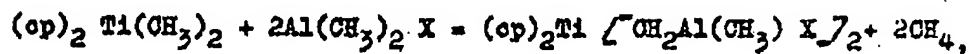
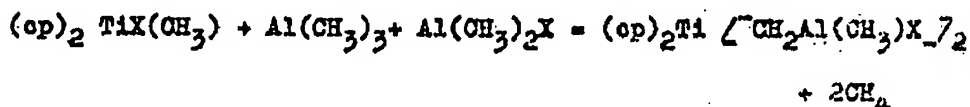
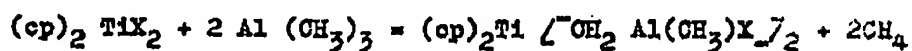
et d'autres composés de formule



Les nouveaux composés et les compositions de l'invention peuvent être préparés facilement en faisant réagir un composé bis (cyclopentadiényl) titane (IV) sur un composé méthyl-aluminium de genres tels que sur la base de 1 mole de composé de titane et de 2 moles de composé d'aluminium, il y a 6 groupes^{et} méthyl/2 groupes X, c'est-à-dire conformément à l'équation générale suivante indiquant les rapports stoechiométriques :



où deux des G sont des CH_3 et les deux autres G désignent X, par exemple l'une des proportions stoechiométriques suivantes :



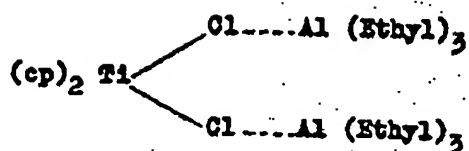
où cp et X ont la même définition que ci-dessus.

Ainsi à titre d'exemple spécifique, le nouveau composé $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{Ti} \left[\text{CH}_2 \text{Al}(\text{CH}_3) \text{Cl} \right]_2$ peut être préparé (a) en faisant réagir du dichlorure de bis (cyclopentadiényl)-titane sur du triméthylaluminium, ou (b) en faisant réagir du chlorure de bis (cyclopentadiényl), méthyltitane sur un mélange de triméthylaluminium et de chlorure de diméthylaluminium ou (c) en faisant réagir du bis (cyclopentadiényl) diméthyl titane sur du chlorure de diméthylaluminium.

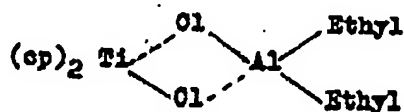
Les nouveaux composés de l'invention ne sont pas simplement des complexes d'un composé de titane avec un composé d'aluminium du type des complexes formés en mélangeant du dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane avec du triéthylaluminium ou des composés trialkylaluminium plus élevés.

Ainsi on pense qu'un complexe très instable pouvant se former à partir du dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane et de triéthylaluminium à de basses températures peut avoir la formule :

635987

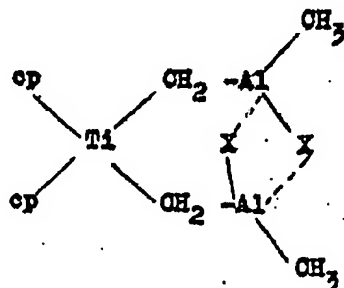


Un complexe plus stable existant à des températures plus élevées et ayant une couleur bleue est considéré comme ayant la formule :



où, comme on le voit, le titane est trivalent.

Contrairement aux complexes du genre qui vient d'être mentionné, les nouveaux composés de l'invention sont considérés comme étant de vrais composés ayant la formule de structure probable :



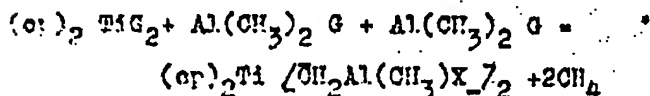
où l'atome de titane tétravalent est uniquement relié aux atomes d'aluminium par des liaisons covalentes par l'intermédiaire de groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$).

Dans la préparation du nouveau composé de formule $(C_5H_5)_2 Ti [CH_2 Al(CH_3) Cl]_2$ tel que décrit dans les exemples suivants, on peut faire varier les proportions relatives des produits de départ constitués par le triméthylaluminium et le dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane comme on le désire, chacun d'eux pouvant être en excès, mais habituellement on utilise de 1 à 5 moles, de préférence de 2 à 3 moles de triméthylaluminium par mole de dichlorure de bis (cyclopentadiényl)-titane. La réaction peut être effectuée sans solvant mais on préfère habituellement un milieu diluant liquide inerte. Des solvants diluants appropriés sont par exemple les hydrocarbures aliphatiques tel que le méthane, le propane, les butanes, pentanes, hexanes, heptanes, octanes, les alcanes plus élevés, le cyclohexane, le méthyl-cyclopentane et le méthyl-cyclohexane et les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, le cumène et le cymène, des hydrocarbures hydroaromatiques comme le tétra- et le déca-hydronaphtalène, et les hydrocarbures halogénés comme le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le dichlorodifluorométhane, le chlorure d'éthylène, le perchloroéthylène, les chlorofluoréthane, les chlorobenzènes, les chlorotoluènes et les composés analogues. On accélère cette réaction par la chaleur et on l'effectue de préférence à des températures allant d'environ 100 à 125°C et de préférence pas plus élevées qu'environ 135°C et elle est habituellement pratiquement complète en l'espace d'environ 1/2 h à environ 2 h.

Le composé $(C_5H_5)_2 Ti [CH_2 Al(CH_3) Cl]_2$ est un solide brun rouge foncé et il est soluble dans la plupart des hydrocarbures et des hydrocarbures chlorés dans lesquels on peut le faire recristalliser par exemple pour sa purification. Il réagit sur l'eau qui le détruit avec formation du

méthane. Il réagit également avec d'autres composés à hydrogène actif tel que les alcools, les acides, les amines, etc... et avec l'oxygène et l'anhydride carbonique.

Pour effectuer le procédé de la manière la plus efficace, il est désirable que les produits de départ soient du genre choisi en se basant sur l'équation générale indiquée ci-dessous:



où deux des G sont des radicaux méthyl et les autres deux G sont des radicaux X, X étant un halogène ou un radical alkoxy inférieur et (cr) étant un radical cyclopentadiényl ou un radical cyclopentadiényl substitué par un alkyl comme indiqué ci-dessous.

Les nouveaux composés $(cr)_2 Ti [CH_2 Al(CH_3)X]_2$ et les compositions préparées par le procédé de l'invention ont de nombreuses utilités.

Leur réactivité les rend apte à l'utilisation comme séparateurs pour la séparation des traces d'impuretés réactives telles que l'eau, l'alcool, les acides, etc.. des liquides ou des gaz qui sont par ailleurs inertes. Ils peuvent naturellement être utilisés comme réactifs pour la synthèse de composés du titane ou d'aluminium. Ils constituent des inflammateurs pour les produits inflammables dans les articles pyrotechniques, les artifices, les torches et articles analogues.

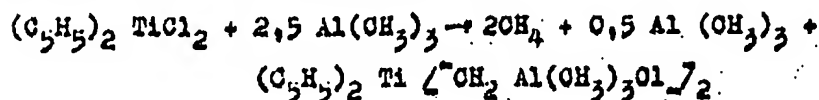
Ils constituent aussi des sources utiles de radicaux libres et d'activation dans les catalyseurs de polymérisation et ils sont utiles pour le séchage des compositions d'huiles siccatives et les usages analogues.

EXEMPLE 1

On mélange et on fait réagir une mole de dichlorure de bis(cyclopentadiényl) titane partiellement dissous dans un litre de n-heptane avec 2,5 moles de triméthylaluminium.

un à une température d'environ 90° pendant approximativement 1 heure. 2 toles de méthane se dégagent et on obtient une solution liquide rouge intense. On évapore le produit réactionnel à sec et on chauffe le résidu à 95° sous la pression de 3 cm de mercure pour chasser tout le triméthylaluminium n'ayant pas réagi ou d'autres produits secondaires simples de composés méthyl-aluminium.

On explique le mieux ces résultats en admettant que la réaction a lieu comme suit :



et que le produit analysé est un mélange de 0,5 mole de triméthylaluminium et de 1 mole du nouveau composé $(C_5H_5)_2 Ti \left[^-CH_2 Al(OH_3)_3 Cl \right]_2$ indiqué. Dans un tel mélange, il y a des protons comme suit :

	<u>Théorie</u>	<u>Trouvé</u>
Protons provenant de $0,5 Al(OH_3)_3$	4,5	4,6
Protons provenant des 2 groupes méthylène dans le nouveau composé	4,0	4,0
Protons provenant des 2 groupes méthyl dans le nouveau composé	6,0	6,1
Protons provenant des 2 cycles C_5H_5 dans le nouveau composé	10,0	12,1

Exemple 4

On mélange ensemble dans du xylène des quantités équivalentes de monochlorure de bis (cyclopentadiényl) méthyltitane, du chlorure de diméthylaluminium et du triméthylaluminium et on chauffe à environ 115°C pendant environ 2 heures. Il se dégage 2 moles de méthane. On obtient une solution rouge intense à partir de laquelle on obtient le composé $(C_5H_5)_2 Ti \left[^-CH_2 Al(CH_3)_3 Cl \right]_2$ décrits dans les exemples précédents.

EXEMPLE 5

On mélange dans du xylène, une mole de bis (cyclopentadiényl) diméthyltitane et 2 moles de chlorure diméthylaluminium et on chauffe à environ 115°C pendant environ 2 heures.

Il se dégage 2 moles de méthane. On obtient une solution rouge intense à partir de laquelle on obtient le composé $(C_5H_5)_2 Ti \left[^-CH_2 Al(CH_3)_3 Cl \right]_2$ décrit dans les exemples précédents.

635987

température n'excédant pas 135°C.

8. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les 2 G dans le composé de titane de la formule (III) de la revendication 5 sont des atomes de chlore et les 2 G dans le composé d'aluminium sont des méthyl.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le mélange réactionnel contient, en outre, un milieu diluant liquide inerte.

10. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on mélange du dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane et du triméthyl aluminium et on maintient le mélange résultant à une température réactionnelle n'excédant pas 135°C, jusqu'à obtention d'un produit de réaction de couleur rouge foncé.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise d'environ 1 à environ 5 moles du composé d'aluminium par mole de composé bis (cyclopentadiényl) titane.

12. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'on maintient le mélange réactionnel à une température allant de 100°C à 125°C jusqu'à ce que 2 moles environ de méthane se soient dégagées, par mole de dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane de départ et on obtient un produit de réaction de couleur rouge foncé.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le mélange réactionnel comprend en plus un milieu diluant liquide inerte.

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'on poursuit la réaction pendant un temps compris entre environ 1/2 h. et environ 2 h.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que le milieu diluant liquide est évaporé à partir du mélange résultant à une température n'excédant pas 135°C.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé

On rince le solide rouge foncé résultant au n-heptane et on le dissout dans le xylène. On analyse la solution de xylène et on trouve qu'elle est 0,416 M par rapport au titane, 0,804 M par rapport à l'aluminium, et 0,800 M par rapport au chlorure, rapports atomiques de Ti:Al:Cl étant voisins de 1:2:2.

Exemple 2

On mélange une mole de dichlorure de bis (cyclopentadiényl) titane et 2 moles de triméthylaluminium sans autre solvant et on les fait réagir à 115°C pendant approximativement une heure. Il se dégage 2 moles de méthane. Le produit résultant est une poudre rouge foncé dont l'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $(C_5H_5)_2 Ti (CH_3)_2 Al (CH_3)_2 Cl_2$
Ti	13,6 %	13,27 %
Al	14,5 %	14,94 %
Cl	19,2 %	19,64 %

Les valeurs légèrement plus élevées de titane et les valeurs légèrement inférieures d'aluminium et de chlorure trouvées par rapport aux valeurs théoriques calculées sont expliquées par la présence dans le produit brut d'une petite quantité proportionnelle d'impureté contenant du titane. Lorsqu'un échantillon du composé rouge est traité avec de l'eau il se dégage 4 moles de gaz méthane par atome de titane dans l'échantillon mais il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. L'addition du sulfate ferrique et d'ammonium et la titration avec le permanganate indique la présence éventuelle d'une très petite quantité de fer ferreux, ce qui montre qu'une très petite quantité de titane dans le composé rouge est éventuellement trivalente.

On dissout un échantillon du nouveau composé rouge

dans le benzène et on détermine le poids moléculaire par le procédé de distillation isotherme (cf. O. E. Childs, Anal. Chem. 26, 1963-4 (1954) qui donne un poids moléculaire de 420 ± 10 . Bien que cette valeur soit quelque peu plus élevée que la valeur d'environ 361 calculée pour $(C_5H_5)_2 Ti[CH_2 Al(OH_3)Cl]_2$, on explique la valeur plus élevée par une association partielle des molécules du composé organique du titane et de l'aluminium dans le benzène.

Néanmoins le poids moléculaire montre sans ambiguïté que le nouveau produit est un vrai composé et non pas simplement un mélange physique des composés de départ de titane et d'aluminium.

Un autre échantillon du nouveau composé rouge est décomposé avec de l'oxyde de deuterium. Comme on s'y attend à partir de la composition

$(C_5H_5)_2 Ti[CH_2 Al(OH_3)Cl]_2$ un mélange de méthanes substitués par du deuterium est obtenu, mélange qui comprend CH_2D_2 et CH_3D .

Exemple 3

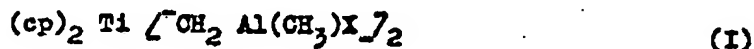
On mélange une mole de dichlorure de bis(cyclopentadiényl) titane et 2,5 moles de triméthylaluminium dans du xylène et on maintient à $115^\circ C$ pendant 2 heures; il se dégage 2 moles de méthane. Le spectre de résonance nucléaire magnétique de ce produit est obtenu et il montre 4 maxima d'absorption de protons aux fréquences et aux nombres relatifs suivants :

maxima d'absorption de protons	Source probable des protons
cps	nombre
- 70	4,6
22	4,0
148	6,1
295	12,1
	groupes méthyl du triméthylaluminium
	groupes méthylène du nouveau composé
	groupe méthyl du nouveau composé
	cycles du cyclopentadiényl

Au lieu de composés de titane et d'aluminium particuliers
utilisés comme produits de départ dans les exemples ci-dessus on
utilise d'autres produits de départ, conformément aux ⁱⁿdications
générales figurant ci-dessus en obtenant sensiblement les mêmes
résultats.

REVENDICATIONS

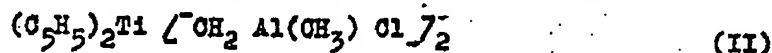
1. Composé organique du titane et de l'aluminium ayant la formule générale



où cp est un radical cyclopentadiényl ou un radical alkylcyclopentadiényl et X est un halogène ou un radical alkoxy inférieur de 1 à 7 atomes de C.

2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que X est un radical alkoxy ayant de 1 à 7 atomes de carbone.

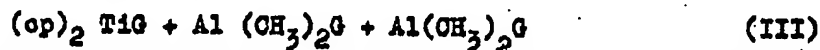
3. Composé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il a la formule suivante



où C_5H_5 est un radical cyclopentadiényl.

4. Procédé de préparation d'un composé organique du titane et de l'aluminium suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir ensemble un composé bis (cyclopentadiényl)-titane (IV) et au moins un composé méthyl aluminium.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le composé de titane et le composé de méthyl aluminium sont d'un genre tel qu'il y a pour 1 mole de composé de titane 6 groupes méthyl et 2 groupes X conformément au rapport suivant :



où cp est un groupe cyclopentadiényl choisi parmi les radicaux cyclopentadiényl et alkyl-cyclopentadiényl, deux des G sont des méthyl, et les autres deux G sont X, et X est un halogène ou un radical alkoxy inférieur.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les deux G de la formule (III) de la revendication 5 sont des méthyl et les deux autres G désignent OI.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une

e

en ce que le résidu solide rouge foncé du nouveau composé est reoristallisé dans un solvant liquide inerte,

17. Procédé pour la préparation d'un composé organique du titane et de l'aluminium, contenant le titane à l'état tétravalent, tel que décrit ci-avant.

18. Composé organique de titane et d'aluminium préparé par un procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 17.

19. Composé organique de titane et d'aluminium contenant du titane à l'état tétravalent, tel que décrit ci-avant.

CHIMELIS, le 18 août 1963

La Société de la Dow Chemical Company

J. Duf